

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-371160

(43)Date of publication of application : 26.12.2002

(51)Int.Cl.

C08L 23/00
C08K 3/22
C08K 5/521
//(C08L 23/00
C08L 51:00)
(C08L 23/00
C08L 27:18)

(21)Application number : 2001-180448

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 14.06.2001

(72)Inventor : UENO TAKAFUMI
HONDA SOICHIRO
SHIGEMITSU HIDEYUKI

(54) FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame retardant resin composition not generating harmful halogen when combusting it, exhibiting a high level of flame-retardancy and an anti-dripping property, also excellent in mechanical properties such as a breaking strength, flexibility and a molded appearance.

SOLUTION: This flame retardant resin composition contains (A) a thermoplastic resin containing a polyolefin resin, (B) a composite rubber graft copolymer obtained by graft copolymerizing ≥ 1 kind of vinylmonomers on the composite rubber consisting of polyorganosiloxane rubber component and a polyalkyl(meth)acrylate component, (C) a metal hydroxide, (D) a phosphorus compound, and (E) a polytetrafluoroethylene having a fibrillating function and/or (E') powder containing the polytetrafluoroethylene.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-371160

(P 2002-371160A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 08 L	23/00	C 08 L	23/00
C 08 K	3/22	C 08 K	3/22
	5/521		5/521
/(C 08 L	23/00	C 08 L	51:00
	51:00)		27:18
審査請求 未請求 請求項の数 2		OL	(全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001-180448 (P2001-180448)	(71)出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(22)出願日	平成13年6月14日 (2001. 6. 14)	(72)発明者	上野 尚文 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社大竹事業所内
		(72)発明者	本多 総一郎 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社大竹事業所内
		(74)代理人	100064908 弁理士 志賀 正武 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 燃焼した場合でも有害なハロゲン系ガスを発生せず、高度の難燃性、アンチドリッピング性を発揮し、かつ破断強度などの機械的物性や成形外観に優れ、柔軟性を十分保持する難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン系樹脂を含有する熱可塑性樹脂 (A) と、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル (メタ) アクリレート成分とからなる複合ゴムに 1 種類以上のビニル系単量体がグラフト重合された複合ゴム系グラフト共重合体 (B) と、金属水酸化物 (C) と、リン化合物 (D) と、フィブリル化能を有するポリテトラフルオロエチレン (E) および/またはポリテトラフルオロエチレン含有粉体 (E') とを含有する難燃性樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオレフィン系樹脂を含有する熱可塑性樹脂 (A) と、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル (メタ) アクリレート成分とからなる複合ゴムに 1 種類以上のビニル系単量体がグラフト重合された複合ゴム系グラフト共重合体 (B) と、金属水酸化物

(C) と、リン化合物 (D) と、フィブリル化能を有するポリテトラフルオロエチレン (E) および/またはポリテトラフルオロエチレン含有粉体 (E') とを含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記熱可塑性樹脂 (A) 100 質量部に対して、前記複合ゴム系グラフト共重合体 (B) が 1～30 質量部、前記金属水酸化物 (C) が 10～200 質量部、前記リン化合物 (D) が 1～50 質量部配合され、前記ポリテトラフルオロエチレン (E) および/または前記ポリテトラフルオロエチレン含有粉体 (E') が、ポリテトラフルオロエチレン成分として 0.05～5 質量部となるように配合されたことを特徴とする請求項 1 に記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電線やケーブルの絶縁体、シース材、壁紙材、自動車内装材、シール材、モール材用途に有効な難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電線、ケーブルの絶縁体やシース材には、ポリオレフィン系樹脂などが使用されている。しかし、ポリオレフィン系樹脂は電気絶縁性に優れているものの可燃性であるので、火災が発生した場合には電線、ケーブルを伝って火災が拡大するケースが多い。そのため、ポリオレフィン系樹脂の難燃化が望まれていた。また、最近では、UL VW-1 の垂直燃焼試験や IEEE 規格 383、IEC 規格 332 等の垂直トレイ燃焼試験において、高レベルの難燃性を示す高難燃材料が要望されるようになってきている。

【0003】 ポリオレフィン系樹脂を難燃化する方法としては、これにハロゲン含有化合物等の難燃剤を添加する方法が一般的である。ハロゲン含有化合物からなる難燃剤は、十分な難燃性を発揮する。しかしながらこの難燃剤は、火災時に不燃性のハロゲン系ガス等を多量に発生し、該ハロゲン系ガスにより可燃物の周囲の酸素を遮断して燃焼を防止するものである。これを添加した樹脂が火災で燃焼した場合、塩化水素、ダイオキシン等の有毒ガスを発生し、火災発生時の避難行動や消火活動を妨げるという問題があった。また、これを添加した樹脂を廃棄物として焼却するときにも有毒ガスを発生し、人体、環境に対し悪影響を与える。さらに、ハロゲン系ガスが空気中の水分と反応し、ハロゲン化水素酸となって機器等を腐蝕させるおそれもある。

【0004】 そこで、最近ではハロゲン含有化合物に代

わって、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の無機系難燃剤を樹脂に添加した低ハロゲン難燃性樹脂組成物が提案され注目を集めている。これらの無機系難燃剤は、火災時、焼却時に水酸化物が結晶水を放出する吸熱作用によって燃焼を制御するものであり、発煙性、毒性、腐食性がきわめて少ない。しかしながら、無機系難燃剤はハロゲン系難燃剤にくらべ難燃効果が小さいため、上述の燃焼試験に耐えうる高い難燃性を付与するためには、樹脂に多量に添加する必要がある。その結果、

得られる樹脂組成物の引っ張り強度等の機械的物性や耐水性が著しく低下するという問題があった。この問題を解決するため、特許第 714431 号公報、特開平 7-245021 号公報、特開平 7-245022 号公報等においては、難燃性と柔軟性付与効果のあるポリオルガノシロキサン、さらにシリコングラフト物を樹脂に加えて、添加する無機系難燃剤量を低減させ、樹脂の機械的物性を向上させる技術が開示されている。

【0005】 一方、ポリテトラフルオロエチレンは高結晶性で分子間力が低いため、わずかな応力で繊維化する性質を有しており、熱可塑性樹脂に配合することによって、熱可塑性樹脂の成形加工性、機械的性質などを改良できる熱可塑性樹脂用添加剤として使用されている。例えば、特開平 9-25420 号公報には、スチレン/アクリロニトリルコポリマーによってカプセル封じされたポリテトラフルオロエチレンをポリ塩化ビニル樹脂をはじめとする各種樹脂に添加して、これら樹脂の融解速度を向上させる方法が開示されている。また、ポリテトラフルオロエチレンを樹脂組成物に配合する場合に、樹脂中でポリテトラフルオロエチレンを繊維化させておくことによって、燃焼時に火炎滴が滴下することによる延焼を抑制できることが一般に知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特許第 714431 号公報、特開平 7-245021 号公報、特開平 7-245022 号公報等が開示されているように、ポリオルガノシロキサン、さらにシリコングラフト物を加えて、添加する無機系難燃剤量を低減させると、ポリオルガノシロキサンやシリコングラフト物の添加量を大きくするとベタツキやすくなることから、これらの添加量には制限があり、得られる樹脂の機械的物性は未だ不十分であった。また、ポリテトラフルオロエチレンを使用して延焼を抑制する技術においては、ポリテトラフルオロエチレンはほとんどの熱可塑性樹脂に対して相溶性が不良であることから、樹脂組成物にこれを添加して単純にブレンドするだけでは均一に分散せず、凝集物を生じ易い。そして、ポリテトラフルオロエチレンの凝集物は成形品の外観不良を招くだけでなく、難燃性発現に必要なポリテトラフルオロエチレン添加量を多くさせる他、耐衝撃性等の機械的性質の低下も招き易いといった欠点を有する。

【0007】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、燃焼した場合でも有害なハロゲン系ガスを発生せず、垂直トレイ燃焼試験に合格するレベルの高度の難燃性、アンチドリッピング性を発揮し、かつ破断強度などの機械的物性や成形外観に優れ、柔軟性を十分保持する難燃性樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリオレフィン系樹脂を含有する熱可塑性樹脂(A)と、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分とからなる複合ゴムに1種類以上のビニル系単量体がグラフト重合された複合ゴム系グラフト共重合体(B)と、金属水酸化物(C)と、リン化合物(D)と、フィブリル化能を有するポリテトラフルオロエチレン(E)および/またはポリテトラフルオロエチレン含有粉体(E')を含有する難燃性樹脂組成物によって、上記課題を解決できることを見出した。また、特に前記熱可塑性樹脂(A)100質量部に対して、前記複合ゴム系グラフト共重合体(B)が1~30質量部、前記金属水酸化物(C)が10~200質量部、前記リン化合物(D)が1~50質量部配合され、前記ポリテトラフルオロエチレン(E)および/または前記ポリテトラフルオロエチレン含有粉体(E')が、ポリテトラフルオロエチレン成分として0.05~5質量部となるように配合されることが好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。本発明で使用される熱可塑性樹脂(A)は、ポリオレフィン系樹脂を含有するものであれば特に制限はないが、ポリオレフィン系樹脂を50質量%以上含有するものが好ましい。ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、(超)低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルベンゼン等のポリ- α -オレフィン類；エチレンプロピレンゴム、エチレンブテンコポリマー、エチレンブテンターポリマー等の α -オレフィン同士の共重合体類；エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-エチルアクリレートコポリマー、エチレン-メチルメタクリレートコポリマー等の α -オレフィンと他種モノマーの共重合体等が挙げられる。これらは単独で使用しても2種以上を併用しても良い。

【0010】熱可塑性樹脂(A)には、上記ポリオレフィン系樹脂以外の樹脂が含まれていてもよい。このような樹脂としては、例えば、ポリスチレン(PS)、ハイドロインパクトポリスチレン(HIPS)、(メタ)アクリル酸エステル・スチレン共重合体(MS)、スチレン・アクリロニトリル共重合体(SAN)、スチレン・無水マレイン酸共重合体(SMA)、ABS、ASA、AES等のスチレン系樹脂(St系樹脂)；ポリメタク

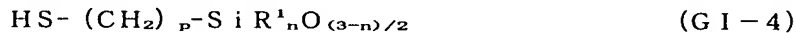
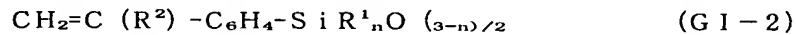
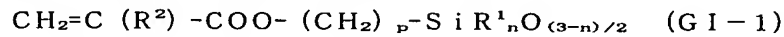
リル酸メチル(PMMA)等のアクリル系樹脂(Ac系樹脂)；ポリカーボネート系樹脂(PC系樹脂)；ポリアミド系樹脂(PA系樹脂)；ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリブチレンテレフタレート(PBT)等のポリエステル系樹脂(Pes系樹脂)；(変性)ポリフェニレンエーテル系樹脂(PPE系樹脂)、ポリオキシメチレン系樹脂(POM系樹脂)、ポリスルホン系樹脂(PSO系樹脂)、ポリアリレート系樹脂(PAr系樹脂)、ポリフェニレン系樹脂(PPS系樹脂)、熱可塑性ポリウレタン系樹脂(PU系樹脂)等のエンジニアリングプラスチック；PC/ABS等のPC系樹脂/St系樹脂アロイ、PA/ABS等のPA系樹脂/St系樹脂アロイ、PA/PP等のPA系樹脂/ポリオレフィン系樹脂アロイ、PC/PBT等のPC系樹脂/Pes系樹脂アロイ、PP/PE等のオレフィン系同士のアロイ、PPE/HIPS、PPE/PBT、PPE/PA等のPPE系樹脂アロイ等のポリマーアロイ；スチレン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、フッ素系エラストマー、1,2-ポリブタジエン、トランス1,4-ポリイソプレン、アクリル系エラストマー等の熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。これらは単独で使用しても2種以上使用してもよい。

【0011】本発明で使用される複合ゴム系グラフト共重合体(B)は、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分から構成される複合ゴムに、1種類以上のビニル系単量体がグラフト重合された共重合体であって、この複合ゴム系グラフト共重合体(B)を配合することによって、難燃性樹脂組成物成形品の破断強度などの機械的物性を高めつつ、難燃性を付与できる。また、成形品の表面外観を良好にすることもできる。複合ゴムにおけるポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分との割合は、ポリオルガノシロキサンゴム成分が1~99質量%でポリアルキル(メタ)アクリレート成分が99~1質量%(ただし、両成分の合計量は100質量%)の範囲であることが好ましい。ポリオルガノシロキサンゴム成分が1質量%未満では、難燃性を付与する効果が低下する場合があります、一方99質量%を超えると、破断強度などの機械的物性を付与する効果が低減する場合があります。さらに好ましくは、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の成形品の表面外観が優れることから、ポリオルガノシロキサンゴム成分が30~90質量%であり、より好ましくは50~90質量%である。

【0012】なお、上記複合ゴムの代わりに、特公平7-5808号公報に記載されている非架橋ポリオルガノシロキサンやポリオルガノシロキサンゴム成分およびポリアルキル(メタ)アクリレート成分のいずれか1種類あるいはこれらの単純混合物をゴム源として使用しても、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の成形品の表面

外観や機械的物性を改良できない。複合ゴムとして、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレート成分が複合一体化されたものを使用してはじめて、優れた表面外観改良効果、機械的物性改良効果とともに発現することができる。

【0013】上記複合ゴムを構成するポリオルガノシロキサンゴム成分は、以下に示すオルガノシロキサンおよび架橋剤（C I）を用いて乳化重合で調製できる。また、その際、さらにグラフト交叉剤（G I）を使用することもできる。オルガノシロキサンとしては、3員環以上の各種環状体が挙げられ、好ましく用いられるのは3～6員環である。例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタンシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラ*



（式中、 R^1 は、メチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基を示し、 R^2 は水素原子またはメチル基を示す。また、 n は0、1または2、 p は1～6の整数を示す。）

【0016】上記式（G I-1）の単位を形成し得る（メタ）アクリロイルオキシシロキサンはグラフト効率が低い、有効なグラフト鎖を形成することが可能であり、耐衝撃性発現の点で有利である。このような式（G I-1）の単位を形成し得るものとしては、メタクリロイルオキシシロキサンが特に好ましい。メタクリロイルオキシシロキサンの具体例としては、 β -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等が挙げられる。

【0017】上記式（G I-2）の単位を形成し得るものとしては、ビニルシロキサンが挙げられ、具体例としては、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサンが挙げられる。上記式（G I-3）の単位を構成し得るものとしては、 p -ビニルフェニルジメトキシメチルシランが挙げられる。また、式（G I-4）の単位を構成し得るものとしては、 γ -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メルカプトプロピルメトキシジメチルシラン、 γ -メルカプトプロピルジエトキシメチルシラン等が挙げられる。これらグラフト交叉剤（G I）の使用量は、ポリオルガノシロキサン成分中、0～10質量%であり、好ましくは0.5～5質量%である。

*シロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して用いられる。これらの使用量はポリオルガノシロキサン成分中50質量%以上、好ましくは70質量%以上である。

【0014】架橋剤（C I）としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤、例えばトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- n -プロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が用いられる。これらのなかでも特に4官能性の架橋剤が好ましく、特にテトラエトキシシランが好ましい。架橋剤の使用量はポリオルガノシロキサン成分中0.1～30質量%である。グラフト交叉剤（G I）としては、次式で表される単位を形成し得る化合物等が用いられる。

【0015】

【0018】ポリオルガノシロキサン成分のラテックスは、米国特許第2,891,920号公報、同第3,294,725号公報等に記載された方法などで製造できる。例えば、オルガノシロキサンおよび架橋剤（G I）と、所望によりグラフト交叉剤（G I）を加えた混合溶液を、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸等のスルホン酸系乳化剤の存在下で、例えばホモジナイザー等を用いて水とせん断混合する方法で製造することが好ましい。アルキルベンゼンスルホン酸はオルガノシロキサンの乳化剤として作用すると同時に重合開始剤ともなるので好適である。この際、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキルスルホン酸金属塩などを併用すると、後に、複合ゴムにビニル系単体をグラフト重合する際にポリマーを安定に維持でき好ましい。

【0019】次に、上記複合ゴムを構成するポリアルキル（メタ）アクリレート成分について説明する。ポリアルキル（メタ）アクリレート成分は、以下に示すアルキル（メタ）アクリレート、架橋剤（C I I）およびグラフト交叉剤（G I I）を用いて合成できる。アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、 n -ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレート等が挙げられ、特に n -ブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0020】架橋剤（C I I）としては、例えばエチレンジグリコールジメタクリレート、プロピレンジグリコールジメタクリレート、1,3-ブチレンジグリコールジメタ

クリレート、1, 4-ブチレンジグリコールジメタクリレート等が挙げられる。グラフト交叉剤 (G I I) としては、例えばアリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアネート等が挙げられる。アリルメタクリレートは架橋剤 (C I I) として用いることもできる。これら架橋剤 (C I I) およびグラフト交叉剤 (G I I) は、単独あるいは2種以上併用して用いられる。これら架橋剤 (C I I) およびグラフト交叉剤 (G I I) の合計の使用量はポリアルキル (メタ) アクリレート成分中の0. 1~20質量%である。

【0021】ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル (メタ) アクリレート成分とからなる複合ゴムは、次のようにして製造できる。まず、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリの水溶液の添加により中和されたポリオルガノシロキサン成分のラテックス中へ、上記アルキル (メタ) アクリレート、架橋剤 (C I I) およびグラフト交叉剤グラフト交叉剤 (G I I) を添加し、ポリオルガノシロキサン粒子へ含浸させた後、通常のラジカル重合開始剤を作用させてポリアルキル (メタ) アクリレート成分の重合を行う。重合の進行とともに、ポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル (メタ) アクリレート成分との複合ゴムのラテックスが得られる。このような複合ゴムとしては、ポリオルガノシロキサングム成分の主骨格がジメチルシロキサンの繰り返し単位を有し、ポリアルキル (メタ) アクリレート成分の主骨格がn-ブチルアクリレートの繰り返し単位を有するものを使用すると、破断強度に優れた成形品が得られることから好ましい。

【0022】このようにして乳化重合により調製された複合ゴムは、ビニル系単量体とグラフト共重合可能であり、またポリオルガノシロキサングム成分とポリアルキル (メタ) アクリレート成分はアセトン、トルエン等の通常の有機溶剤では抽出分離できない。この複合ゴムをトルエンにより90℃で12時間抽出して測定したゲル含量は80質量%以上である。

【0023】この複合ゴムにグラフト重合させるビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物；メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアニ化ビニル化合物等の各種のビニル系単量体が挙げられ、これらは単独あるいは2種以上組み合わせて用いられる。これらビニル系単量体のうちでは、メタクリル酸エステルが好ましく、メチルメタクリレートが特に好ましい。また、複合ゴムとビニル系単量体との割合は、複合ゴム100質量部に対して、ビニル系単量体が1~100質量部の範

囲であることが好ましい。1質量部未満では、得られる複合ゴム系グラフと共重合体 (B) の粉体性状が悪く、取り扱いが困難となる場合があり、一方100質量部を超えると破断強度などの機械的物性の発現が劣る場合がある。このようにして得られた複合ゴム系グラフ共重合体 (B) は、熱可塑性樹脂 (A) 100質量部に対して1~30質量部添加されることが好ましく、特に5~15質量部添加されることが望ましい。1質量部未満では難燃効果が不十分となる場合があり、一方、30質量部を超えると難燃性樹脂組成物の成形品外観を損なうことがある。

【0024】本発明で使用される金属水酸化物 (C) は、無機系難燃化剤として分類されるものである。無機系難燃化剤には、無毒性であること、低発煙性であること、腐食性の有毒ガスを発しないことなどが要求されるが、金属水酸化物 (C) はこれらの条件に適合する安全性の高い無機系難燃化剤である。金属水酸化物としては、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムが好適であり、難燃性が若干低下するものの、アルミン酸カルシウムなども使用できる。また、三酸化アンチモンも適宜利用できる。また、これらは1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。金属水酸化物 (C) は、熱可塑性樹脂 (A) 100質量部に対して、10~200質量部添加されることが好ましく、特に30~150質量部添加されることが好ましい。10質量部未満では難燃効果が不十分となる場合があり、一方、200質量部を超えると、難燃性樹脂組成物の成形品の強度が低下する場合や、外観を損なうことがある。

【0025】本発明で使用されるリン化合物 (D) は、リン系難燃剤に分類されるものである。リン系難燃剤は、燃焼時に熱分解して生成するポリリン酸の脱水作用により、樹脂の炭化を促進し、さらに樹脂表面に不揮発性の保護皮膜を形成して、難燃化を達成することが知られている。リン化合物 (D) として使用できるリン酸エステルには、トリメチルホスフェート (TMP)、トリエチルホスフェート (TEP)、トリブチルホスフェート (TBP)、トリオクチルホスフェート (TOP)、トリブトキシエチルホスフェート (TBXP)、オクチルジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート (TPP)、トリクレジルホスフェート (TCP)、クレジルジフェニルホスフェート (CPP) などのリン酸エステル系化合物及びポリリン酸エステルが好適なものとして挙げられる。また、ポリリン酸アンモニウムのような特殊なリン系難燃剤を使用することもできる。これらは1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。リン化合物 (D) は、熱可塑性樹脂 (A) 100質量部に対して、1~50質量部添加されることが好ましく、特に10~30質量部添加されることが好ましい。1質量部未満では難燃効果が不十分となる場合があり、一方、50質量部を超えると、難燃性樹脂組成物の

成形成品の強度が低下する場合や、外観を損なうことがある。

【0026】本発明の難燃性樹脂組成物には、フィブリル化能を有するポリテトラフルオロエチレン (E) および/またはポリテトラフルオロエチレン含有粉体

(E') が配合されている。これらを配合することによって、難燃性樹脂組成物の成形加工性を向上させることができるとともに、難燃性、特にアンチドリッピング性を付与できる。また、これらは、難燃性樹脂組成物中で凝集せず均一に分散するため、少量の添加で難燃性樹脂組成物に成形加工性や難燃性を付与でき、これを添加することによる成形成品の外観低下や、機械的物性の低下を抑制することができる。フィブリル化能を有するポリテトラフルオロエチレン (E) とは、せん断力を加えることにより繊維化されるものであれば特に問題はなく、乳化重合法などにより得られる高分子量のポリテトラフルオロエチレンの乳化分散体、さらにはこれを凝集させて製造したパウダー、懸濁重合法により得られる高分子量のポリテトラフルオロエチレンから製造したパウダーなどが挙げられる。例えば、旭硝子フロロポリマーズ (株) 製のアフロン CD-1 や、ダイキン工業 (株) 製のポリフロン TFEF-201L などの市販品が挙げられる。

【0027】ポリテトラフルオロエチレン含有粉体

(E') は、ポリテトラフルオロエチレン系粒子と、有機系重合体とからなるものである。好ましくは平均粒子系 10 μm 以下のポリテトラフルオロエチレン系粒子と、有機系重合体とからなるものであり、ポリテトラフルオロエチレン含有粉体 (E') 中でポリテトラフルオロエチレン系粒子が 10 μm 以上の凝集体となっていないものである。このポリテトラフルオロエチレン含有粉体 (E') は、ポリテトラフルオロエチレン系粒子が単独で粒子径 10 μm を超えるドメインを形成していないために、難燃性樹脂組成物中での分散性が極めて優れている。

【0028】ここで使用されるポリテトラフルオロエチレン含有粉体 (E') に占めるポリテトラフルオロエチレン系粒子の割合は、1~90 質量%であることが好ましい。ポリテトラフルオロエチレン系粒子の割合が 1 質量%未満ではポリテトラフルオロエチレンの効果を発現させるために添加する量が多くなるためふさわしくなく、90 質量%を超えるとポリテトラフルオロエチレン含有粉体 (E') の粉体取り扱い性が悪くなる場合がある。より好ましいポリテトラフルオロエチレン含有粉体 (E') 中のポリテトラフルオロエチレン系粒子の割合は 10~70 質量%である。

【0029】ポリテトラフルオロエチレン含有粉体

(E') のモルフォロジーは、ポリテトラフルオロエチレン系粒子と有機系重合体との比率や、ポリテトラフルオロエチレン系粒子の粒子径、また、有機系重合体の粒

子径などにより様々であり、特に制限はない。例えば、ポリテトラフルオロエチレン系粒子の周囲を有機系重合体粒子が取り囲んだ形態、その反対に有機系重合体粒子の周囲をポリテトラフルオロエチレン系粒子が取り囲んだ形態、1つの粒子に対して数個の粒子が凝集した形態等が挙げられる。本発明においてはポリテトラフルオロエチレン含有粉体 (E') として、特に、粒子径 0.05~1.0 μm のポリテトラフルオロエチレン系粒子水性分散液存在下で、有機系重合体を構成する単量体を重合した後、粉体化して得られるもの、あるいは粒子径 0.05~1.0 μm のポリテトラフルオロエチレン系粒子水性分散液と有機系重合体粒子水性分散液とを混合した分散液中で、エチレン性不飽和結合を有する単量体を乳化重合した後、粉体化して得られるものなどが好ましい。粉体化の方法としては、その水性分散液を、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩を溶解した熱水中に投入し、次いで塩析し凝固した後乾燥する方法、スプレードライによる方法などがある。

【0030】ここで使用される粒子径 0.05~1.0 μm のポリテトラフルオロエチレン系粒子水性分散液は、例えば、含フッ素界面活性剤を用いる乳化重合でテトラフルオロエチレンモノマーを重合させることにより得られる。なお、乳化重合の際には、共重合成分として、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フルオロアルキルエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル等の含フッ素アルキル (メタ) アクリレートを用いることができる。これらの共重合成分は、テトラフルオロエチレンに対して 10 質量%以下であることが好ましい。

【0031】ポリテトラフルオロエチレン系粒子水性分散液の市販原料としては、旭硝子フロロポリマー (株) 製のアフロン AD-1、AD-936、ダイキン工業社製のポリフロン D-1、D-2、三井デュボンフロロケミカル社製のテフロン (登録商標) 30J 等が代表例として挙げられる。

【0032】ポリテトラフルオロエチレン含有粉体

(E') に使用される有機系重合体としては特に制限はなく、例えば、ポリカーボネート (PC)、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、6-ナイロン、6,6-ナイロン、ポリアリレート、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、ポリアクリル (メタ) アクリレート、ポリアセタール、芳香族アルケニル化合物とシアン化ビニル化合物からなる共重合体、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ア

ルキド樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、ポリウレタン、エチレン-ポリプロピレン共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエンのランダム共重合体およびブロック共重合体、該ブロック共重合体の水添加物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ブタジエン-イソブレン共重合体等のジエン系ゴム、エチレン-プロピレンのランダム共重合体およびブロック共重合体、エチレン-ブテンのランダム共重合体およびブロック共重合体などのエチレンと α -オレフィンとの共重合体、エチレン-メタクリレート、エチレン-ブチルアクリレートなどのエチレン-不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、ブチルアクリレート-ブタジエンなどのアクリル系弾性重合体に代表されるアクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニルとの共重合体、エチレン-プロピレン-エチリデンノンボルネン共重合体、エチレン-プロピレン-ヘキサジエン共重合体等のエチレン-プロピレン非共役ジエンターポリマー、ブチレン-イソブレン共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリオルガノシロキサン、ポリアルキル(メタ)アクリレートなどのゴム質重合体、ポリオルガノシロキサンおよびポリアルキル(メタ)アクリレートを含む複合ゴム、ゴム質重合体に芳香族ビニル単量体とシアン化ビニル単量体がグラフト重合されたグラフト共重合体、ポリオルガノシロキサンおよびポリアルキル(メタ)アクリレートを含む複合ゴムにビニル単量体をグラフトしてなる複合ゴム系グラフト共重合体およびこれらと共重合可能な成分を重合体に対して50%以下となるように含有する共重合体等が挙げられる。

【0033】これらは単独で使用しても2種以上を併用しても良いが、難燃性樹脂組成物中にポリテトラフルオロエチレン含有粉体(E')を配合する際のポリテトラフルオロエチレン含有粉体(E')の分散性が優れるため、ポリオレフィン系樹脂(A)に親和性を有するものであることが好ましい。特に、ポリアルキル(メタ)アクリレートを主成分とするものや、ゴム質重合体が好ましく、さらに炭素数4以上のアルキル基を有するポリアルキル(メタ)アクリレートを30質量%以上有するのが好ましい。これらの有機系重合体の製造方法としては、バルク重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の通常公知の方法が用いられる。

【0034】本発明の難燃性樹脂組成物においては、熱可塑性樹脂(A)100質量部に対して、上述のフィブリル化能を有するポリテトラフルオロエチレン(E)および/またはポリテトラフルオロエチレン含有粉体

(E')が、ポリテトラフルオロエチレン成分として、0.05~5質量部の範囲となるように配合される。ポリテトラフルオロエチレン成分が0.05質量部未満では、得られる難燃性樹脂組成物の難燃性が不十分となる場合があり、一方5質量部を超えると、難燃性樹脂組成

物の成形品の強度が低下する場合や、外観を損なうことがある。フィブリル化能を有するポリテトラフルオロエチレン(E)とポリテトラフルオロエチレン含有粉体

(E')は、それぞれ単独で難燃性樹脂組成物に配合されても、両方がともに配合されてもよいが、ポリテトラフルオロエチレン含有粉体(E')は、より分散性に優れ、難燃性樹脂組成物成形品の表面外観をより良好にすることができる。フィブリル化能を有するポリテトラフルオロエチレン(E)とポリテトラフルオロエチレン含有粉体(E')の両方がともに配合される場合には、ポリテトラフルオロエチレン成分としての合計が上記範囲となることが好ましい。

【0035】本発明の難燃性樹脂組成物は、上述の各成分と、必要に応じて安定剤、滑剤などの添加物とを所定量配合し、ロール、バンバリーミキサー、単軸押出機、2軸押出機等の通常の混練機で混練することにより調製できる。また、本発明の難燃性樹脂組成物は、射出成形、カレンダー成形、ブロー成形、押出成形、熱成形、発泡成形、溶融紡糸など様々な成形方法で成形でき、射出成形品、シート、フィルム、中空成形体、パイプ、角棒、異形品、熱成形体、発泡体、繊維などの様々な成形体を成形することができる。

【0036】このような難燃性樹脂組成物は、ポリオレフィン系樹脂を含有する熱可塑性樹脂(A)と、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分とからなる複合ゴムに1種類以上のビニル系単量体がグラフト重合された複合ゴム系グラフト共重合体(B)と、金属水酸化物(C)と、リン化合物

(D)と、フィブリル化能を有するポリテトラフルオロエチレン(E)および/またはポリテトラフルオロエチレン含有粉体(E')を含有するので、燃焼時に有害なハロゲン系ガスを発生せず、高度な難燃性を発揮し、かつ成形外観、機械的物性や破断強度に優れ、柔軟性も十分に備えている。すなわち、特に、複合ゴム系グラフト共重合体(B)を配合することにより、難燃性樹脂組成物成形品の破断強度などの機械的物性を高め、成形品の外観を良好にしつつ、難燃性を付与できる。また、樹脂組成物中で均一に分散して凝集しないフィブリル化能を有するポリテトラフルオロエチレン(E)および/またはポリテトラフルオロエチレン含有粉体(E')を配合することにより、成形品の外観を低下させたり、機械的物性を低下させたりせずに樹脂組成物に成形加工性や難燃性を付与できる。よって、過剰な金属水酸化物(C)およびリン化合物(D)を配合しなくとも、難燃性、成形加工性、成形品外観とをいずれも備えた難燃性樹脂組成物とすることができる。また、特に、熱可塑性樹脂

(A)100質量部に対して、複合ゴム系グラフト共重合体(B)が1~30質量部、金属水酸化物(C)が10~200質量部、リン化合物(D)が1~50質量部配合され、ポリテトラフルオロエチレン(E)および/

または前記ポリテトラフルオロエチレン含有粉体

(E') が、ポリテトラフルオロエチレン成分として 0.05~5質量部となるようにされたものでは、より高い難燃性を維持しつつ、成形外観、機械的物性、破断強度、柔軟性などの性能も良好に維持できる。この難燃性樹脂組成物の用途には特に制限はないが、特に電線やケーブルの絶縁体やシース材、さらには自動車内装材、シール材、モール材用途に有効である。

【0037】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、各実施例、比較例中「部」とあるのは「質量部」を示す。

(参考例1) 複合ゴム系グラフト共重合体(B-1)の製造

テトラエトキシシラン2部、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン0.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン97.5部を混合し、シロキサン混合物100部を得た。ついで、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸をそれぞれ1部を溶解した蒸留水200部に上記混合シロキサン100部を加え、ホモミキサーにて10,000rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより300kg/cm²の圧力で乳化、分散させ、オルガノシロキサンラテックスを得た。この混合液をコンデンサーおよび攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、混合攪拌しながら80℃で5時間加熱した後20℃で放置し、48時間後に水酸化ナトリウム水溶液で中和した。得られたポリオルガノシロキサンの重合率は89.5%であり、ポリオルガノシロキサンの平均粒子径は0.16 μ mであった。また、このラテックスをイソプロパノールで凝固乾燥し固形物を得て、トルエンで90℃、12時間抽出しゲル含量を測定したところ91.4%であった。

【0038】上記ポリオルガノシロキサンラテックスを250部採取し、攪拌翼を備えたセパラブルフラスコにいれ、蒸留水120部を加え、窒素置換をしてから50℃に昇温した。ついで、n-ブチルアクリレート9.7部、アクリルメタクリレート0.3部およびtert-ブチルヒドロペルオキシド0.56部の混合液を仕込み、30分攪拌し、この混合液をポリオルガノシロキサン粒子に浸透させた。次いで、硫酸第1鉄0.002部、エチレンジアミン4酢酸二ナトリウム塩0.006部、ロンガリット0.26部および蒸留水5部の混合液を仕込み、ラジカル重合を開始させ、その後内温70℃で2時間保持し重合を完了して複合ゴムラテックスを得た。このラテックスを一部採取し、複合ゴムの平均粒子径を測定したところ0.22 μ mであった。また、このラテックスを乾燥し固形物を得て、トルエンで90℃、12時間抽出し、ゲル含量を測定したところ97.3%

であった。この複合ゴムラテックスに、tert-ブチルヒドロペルオキシド0.06部とメチルメタクリレート15部との混合液を70℃にて15分間にわたり滴下し、その後70℃で4時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。メチルメタクリレートの重合率は、99.4%であった。得られたグラフト共重合体ラテックスを塩化カルシウム1.5%の熱水200部中に滴下し、凝固、分離し洗浄した後75℃で16時間乾燥し、粉末状の複合ゴム系グラフト共重合体(B-1)を96.9部得た。

【0039】(参考例2) ポリテトラフルオロエチレン含有粉体(E'-1)の製造

ドデシルメタクリレート60部とメチルメタクリレート35部、メチルアクリレート5部の混合溶液にクメンヒドロキシパーオキシド0.3部を溶解させた。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.0部と蒸留水300部の混合液を添加し、ホモミキサーにて10,000rpmで5分間攪拌した後、ホモジナイザーに20MPaの圧力で2回通し、安定な予備分散液を得た。これを攪拌装置、冷却器、熱電対、窒素導入口、試薬滴下装置を備えたフラスコに仕込み、窒素気流下、水浴中70℃に加熱した。硫酸第一鉄0.0004部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.0012部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.2部を蒸留水5部に溶かして、内容物に加えて重合を開始し、3時間保持し、ポリマー粒子分散液(E'-1-1)を得た。ポリマー粒子分散液(E'-1-1)の固形分濃度は25.2%で、粒子径分布は単一のピークを示し、重量平均粒子径は180nm、表面電位は-52mVであった。

【0040】ポリテトラフルオロエチレン系粒子分散液として旭硝子フロロポリマーズ(株)製アフロンAD936を用いた。AD936の固形分濃度は63.0%であり、ポリテトラフルオロエチレンに対して5%のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを含むものである。AD936の粒子径分布は単一のピークを示し、重量平均粒子径は280nm、表面電位は-20mVであった。83.3部のAD936に蒸留水116.7部を添加して、固形分26.2%のポリテトラフルオロエチレン粒子分散液(E'-1-2)を得た。ポリテトラフルオロエチレン粒子分散液(E'-1-2)は25%のポリテトラフルオロエチレン粒子と1.2%のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを含むものである。

【0041】120部のポリテトラフルオロエチレン粒子分散液(E'-1-2、ポリテトラフルオロエチレン30部)と199.2部のポリマー粒子分散液(E'-1-1、ドデシルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体50部)とを攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口を備えたセパラブルフラスコに仕込み、

窒素気流下で1時間攪拌した。その後、系内を80℃に昇温し、1時間攪拌した後、硫酸鉄(II)0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.003部、ロンガリット塩0.24部、蒸留水60.8部の混合液を加え、メチルメタクリレート19部、メチルアクリレート1部、ターシャリーブチルパーオキサイド0.4部の混合液を1時間かけて滴下し、滴下終了後内温を80℃で1時間保持してラジカル重合を完了させた。一連の操作を通じて固形物の分離はみられず、均一な分散液を得た。この粒子分散液を酢酸カルシウム5部を含む90℃の熱水400部に投入し、固形物を分離させ、濾過、乾燥してポリテトラフルオロエチレン含有粉体

(E'-1)99部を得た。

【0042】(実施例1~6、比較例1~2)上記参考例1で得られた複合ゴム系グラフト共重合体(B-1)、参考例2で得られたポリテトラフルオロエチレン含有粉体(E'-1)、ポリオレフィン系樹脂、各種難燃化剤を表1に示す質量割合でそれぞれ配合し、難燃性樹脂組成物を得た。この樹脂組成物の物性評価結果を表1に示す。なお、低密度ポリエチレンは密度0.92、

MI1.1の日本ポリケム-LD-ZF-30Uを、水*

*酸化マグネシウムは協和化学キスマ5Aを、リン化合物(D)はリン酸エステル(大八化学トリクレジルホスフェート、表中TCPで示す)を、フィブリル化能を有するポリテトラフルオロエチレンとしては、旭硝子フロロポリマーズ(株)製アフロンCD-1(表中、CD-1で示す)を用いた。また、物性評価には、関西ロール(株)6インチテストロール機を用いて、180℃、15rpmで混練りし、5分間混練りした後、重ね合わせ180℃に温調したプレス機を用いて1mm厚のプレスシートを作製したものをを用いた。出来たシートは、5kg/cm²の水蒸気で3分間保持した。燃焼試験はUL-94に準拠して行い、総燃焼時間が50秒未満のものでドリッパ綿着火のないものをV-0、総燃焼時間が250秒以下でドリッパ綿着火のないものをV-1、総燃焼時間が250秒以下でドリッパ綿着火のあるものをV-2と評価した。表面外観は、6インチテストロール機を用いて5分間混練りした後の表面の外観について、(良)◎-○-△-×(悪)で目視評価した。

【0043】

【表1】

		実施例番号						比較例番号	
		1	2	3	4	5	6	1	2
熱可塑性樹脂(A)	ポリプロピレン	100	100	-	-	100	100	100	100
	低密度ポリエチレン	-	-	100	100	-	-	-	-
複合ゴム系グラフト共重合体(B)	B-1	10	10	10	10	10	10	10	-
金属水酸化物(C)	水酸化マグネシウム	80	80	80	80	80	80	80	80
リン化合物(D)	TCP	20	20	20	20	20	20	-	20
PTFE含有粉体(E')	E'-1	0.4	0.8	0.4	0.8	-	-	-	-
フィブリル化能を有するPTFE(E)	CD-1	-	-	-	-	0.15	0.3	-	-
物性評価	UL-94	V-1	V-0	V-1	V-0	V-1	V-0	V-2	V-2
	表面外観	◎	◎	◎	◎	○	△	◎	×

【0044】ポリオレフィン系樹脂に対して、複合ゴム系グラフト共重合体(B-1)と、水酸化マグネシウムと、リン化合物と、フィブリル化能を有するポリテトラフルオロエチレン(CD-1)またはポリテトラフルオロエチレン含有粉体(E'-1)を配合した、実施例1~6の樹脂組成物は、高い難燃性を維持しつつ、成形品表面の外観も良好であった。特に、ポリテトラフルオロエチレン含有粉体(E'-1)を添加したものでは、より成形品表面の外観が優れていた。また、実施例5~6のように、フィブリル化能を有するポリテトラフルオロエチレン(CD-1)を用いた場合は、ポリテトラフルオロエチレン含有粉体(E'-1)を用いた場合と比較して分散性が若干劣るものの、難燃性に優れていた。一方、リン化合物、フィブリル化能を有するポリテトラフルオロエチレン(CD-1)、ポリテトラフルオロエチレン含有粉体(E'-1)を含まない比較例1の樹脂組

成物では、成形品表面の外観が良好ではあるが、難燃性が不十分であった。また、複合ゴム系グラフト共重合体(B-1)、フィブリル化能を有するポリテトラフルオロエチレン(CD-1)、ポリテトラフルオロエチレン含有粉体(E'-1)を含まない比較例2の樹脂組成物では、難燃性、成形品表面の外観のいずれも不十分であった。

【0045】

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物は、ポリオレフィン系樹脂を含有する熱可塑性樹脂(A)と、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分とからなる複合ゴムに1種類以上のビニル系単量体がグラフト重合された複合ゴム系グラフト共重合体(B)と、金属水酸化物(C)と、リン化合物(D)と、フィブリル化能を有するポリテトラフルオロエチレン(E)および/またはポリテトラフルオロエチ

レン含有粉体 (E') とを含有するので、燃焼時に有害なハロゲン系ガスを発生せず、垂直トレイ燃焼試験に合格するレベルの高度の難燃性を発揮し、かつ機械的物性*

*や成形外観、破断強度に優れ柔軟性を十分に保持する。よって、電線やケーブルの絶縁体やシース材、さらには自動車内装材、シール材、モール材用途に有効である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

(C 0 8 L 23/00

27:18)

(72) 発明者 重光 英之

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ

ン株式会社大竹事業所内

F ターム (参考) 4J002 BB031 BB051 BB061 BB071

BB121 BB151 BB161 BD153

BN032 BN172 DE076 DE146

EW047 FD136 FD137 GJ02

GL00 GN00 GQ01